Ueber die
Umlagerung der Isodialursäure
zu Dialursäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

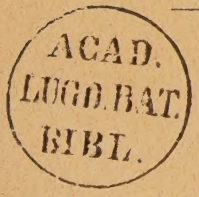
Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock.

Vorgelegt

von

Paul Koech,

gebürtig aus Königsberg, Pr.



Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Seinen Eltern

in steter Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 5

II. Experimenteller Teil.

1. Condensationsversuche der Isodialursäure und der Dialursäure mit Guanidin.

a. der Isodialursäure mit Guanidin in Eisessig 7

b. der Isodialursäure mit Guanidin in concentrierter Schwefelsäure . . . 17

c. der Dialursäure mit Guanidin in Eisessig 18

d. der Dialursäure mit Guanidin in concentrierter Schwefelsäure 20

2. Umlagerung der Isodialursäure zu Dialursäure 20

a. in alkalischer Lösung: Darstellung des dialursauren Kalis aus Isodialursäure 24

b. in saurer Lösung:

α. Darstellung des dialursauren Kali aus Isodialursäure 28

β. Darstellung der freien Dialursäure aus Isodialursäure 31

3. Salze der Dialursäure 39

a. das Kalisalz 42

b. das Ammonsalz 44

c. das Natronsalz 45

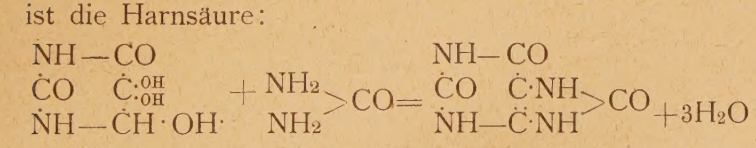
III. Theoretischer Teil 47

IV. Zusammenstellung der Resultate der vorliegenden Untersuchungen 49

I.

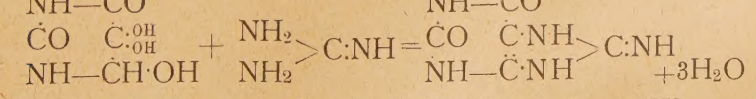
Einleitung.

In der langen Reihe der Versuche über die Synthese der Harnsäure (Behrend und Roosen, Ann. 229,1; 251,236 ff.) bildet die Condensation der Isodialursäure mit Harnstoff das Endglied. Das Condensationsproduct ist die Harnsäure:



Isodialursäure + Harnstoff = Harnsäure + Wasser.

Dadurch ist der Gedanke nahe gelegt, durch Condensation der Isodialursäure mit substituierten Harnstoffen Substitutionsprodukte der Harnsäure darzustellen, zum Beispiel: durch Condensation von Isodialursäure mit Imidoharnstoff (Guanidin) die Imidoharnsäure nach der Gleichung:



Isodialursäure + Imidoharnstoff = Imidoharnsäure + Wasser

Ursprünglicher Zweck vorliegender Arbeit war, auf dem angedeuteten Wege die Imidoharnsäure darzustellen. Als aber sämtliche in dieser Hinsicht angestellten Versuche ein negatives Resultat ergaben, ja sogar auf dem eingeschlagenen Wege überhaupt kein Condensationsprodukt erhalten werden konnte, sondern nur eine Überführung der Isodialursäure in Alloxantin stattfand, so wurde der ursprüngliche Plan aufgegeben und die interessante Überführung der Isodialursäure in Alloxantin der näheren Untersuchung unterzogen, welche das Resultat ergab, dass diese Reaktion sich unter intermediärer Bildung von Dialursäure vollzieht, und dass eine Umlagerung von Isodialursäure zu Dialursäure leicht gelingt, wenn man bei den Versuchen für den Ausschluss des Sauerstoffs der Luft sorgt, also zum Beispiel in einer Kohlensäureatmosphäre arbeitet.

II.

Experimenteller Teil.

1.

In der Absicht, eine Condensation zwischen Isodialursäure und Guanidin zu erzielen, wurden äquivalente Mengen dieser beiden Körper in Eisessig erhitzt. Die Isodialursäure:

$$\begin{array}{l} NH-CO \\ \dot{C}O \quad \dot{C}\cdot{}^{OH}_{OH} \quad , 1\,H_2O \\ \dot{N}H--\dot{C}H\cdot OH \end{array}$$

war nach den Angaben, Annalen 229,1; 251,236 ff. dargestellt. Das Guanidin wurde als Carbonat angewendet:

$$H_2\,CO_3\,,\,2\,C(NH_2)_2{:}NH$$

und war nach Volhard, J. f. pr. Ch. [2] 9,15 aus Rhodanammonium erhalten.

Zum Versuche wurden 2 gr fein gepulverte Isodialursäure in einem kleinen Erlenmeierkolben mit 8 ccm Eisessig überschüttet, darauf mit 1,2 gr feingepulvertem Guanidincarbonat (theoretisch 1,00 gr),

letzteres also in kleinem Überschuss, versetzt, und das Gefäss in ein bereits kochendes Wasserbad eingehängt, nachdem ein Glasrohr als Luftkühler aufgesetzt war. Die Reaktion trat sofort ein. Die suspendierte Substanz ging in Lösung und nach 1—2 Minuten begann eine Auscheidung, die nach 5 Minuten bereits so stark geworden war, dass sich in dem Kolben ein dicker Brei befand. Nach 30 Minuten[1] wurde der Kolben aus dem Wasser gehoben, mit 15 ccm destilliertem Wasser der Brei verdünnt, nach dem Erkalten abgesogen, mehrmals mit Wasser gewaschen[2] und schliesslich mit Alkohol und Äther nachgespült. Auf diese Weise erhält man 1,5—1,7 gr eines feinen Pulvers, welches mehr oder minder rötlich gefärbt ist, offenbar durch Spuren von Murexid.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, den Körper zu reinigen. Da er sich in Wasser erst nach längerem Erhitzen löst und beim Abkühlen nicht wieder auskrystallisiert, wurde er in 25 ccm Wasser suspendiert, mit 15 Tropfen concentrierter Salzsäure versetzt, zum Kochen erhitzt, filtriert und mit Ammoniak schwach übersättigt, worauf der Körper wieder ausfiel. Zum Schluss wurde die Lösung mit Essigsäure wieder angesäuert. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abgesogen und getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Körper war jedoch nicht rein, sondern enthielt

---

[1]) Wie sich später herausstellte, genügt schon ein Erhitzen von 10 Minuten, um die Reaktion auszuführen, ohne dass die Ausbeute verschlechtert wird.

[2]) Die saure Reaktion bleibt, weil der neuentstandene Körper sauer reagiert.

Asche, und zwar Kali. Eine genauere Untersuchung des Ausgangsmaterials ergab, dass das Guanidincarbonat kalihaltig war. Später fand sich auch der Schlüssel zu der sonderbaren Erscheinung, dass sich das Kali des Guanidincarbonats durch oben erwähnte Reaktionen, wie es schien, mitgeschleppt hatte (pag. 30).

Um den Körper zur Analyse rein zu erhalten, wurde er aus heisser verdünnter Salzsäure mehrmals umkrystallisiert. 1,5—1,7 gr des Rohproduktes wurden in 10 ccm zehnprocentiger Salzsäure heiss gelöst und durch ein kleines Filter von einer geringen Menge eines gelben Pulvers[1] abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich kleine derbe Krystalle aus, die abgesogen und wiederholt mit Wasser gewaschen wurden, bis ein Tropfen des Waschwassers, mit starker Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, keinen Niederschlag von Chlorsilber bildete. Der Zusatz von starker Salpetersäure ist nötig, weil der neu entstandene Körper in wässriger Lösung Silbernitrat momentan zu metallischem Silber reduciert. Schliesslich wurde mit Alkohol und Äther nachgespült und das Produkt an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1,0—1,4 gr Krystalle. Dieselben bestehen aus kleinen derben schiefwinkligen-viereckigen Blättchen, denen bisweilen eine geringe Menge feiner Nadeln[2] beigemengt ist.

---

[1]) Dasselbe stammt aus der Isodialursäure, welche nicht vollständig rein war.

[2]) Diese Nadeln können entweder aus Dialursäure bestehen, die sich, wie später beschrieben wird (pag. 31 ff.), intermediär bildet, oder aus Uramil, dessen Entstehung sich wie folgt erklärt. Das Rohprodukt enthält, wie später (pag. 16) erwähnt wird, ein Ammonsalz. Beim Umkrystallisieren mit Salzsäure entsteht also Salmiak. Alloxantin (das ist der oben erhaltene neue Körper) wird aber beim Kochen mit Salmiak in Uramil, Alloxan und Wasser zerlegt nach Ann. 26,310.

Die Analysen des lufttrockenen Produktes ergaben folgendes ganz überraschende Resultat:

Bei der Analyse 1 ergaben:

0,2237 gr Substanz 0,2418 gr CO_2 und 0,0705 gr H_2O mithin 29,47 % C und 3,50 % H.

0,1766 gr Substanz 26,1 cm^3 Stickstoff bei 759,7 mm Quecksilberdruck und 11° C mithin: 17,60 % N.

Bei der Analyse 2 ergaben:

0,1936 gr Substanz 0,2103 gr CO_2 und 0,0604 gr H_2O mithin 29,62 % C und 3,47 % H.

0,2161 gr Substanz 32,4 cm^3 Stickstoff bei 12,5 ° C, 740 mm Quecksilberdruck und einer Wassersäule von 1,4 cm, mithin 17,24 % N.

Gef.:	1. Analyse.	2. Analyse.	Ber. für: Alloxantin	Dialursäure
C	29,47 %	29,62 %	29,82 %	29,63 %
H	3,50 „	3,47 „	3,10 „	3,70 „
N	17,60 „	17,24 „	17,40 „	17,29 „
O	—	—	49,69 „	49,38 „

In den essigsauren Mutterlaugen wurden reichliche Mengen von unverändertem Guanidin mit Pikrinsäure (M. 12,24) nachgewiesen.

Die folgenden Untersuchungen zeigen, dass der neue Körper Alloxantin ist.

Die in der Litteratur angegebenen Zahlen für den Krystallwassergehalt des Alloxantins differieren sehr. Liebig und Wöhler geben Ann. 26,282 an: „Alloxantin, $C_8 H_{10} N_4 O_{10}$, verliert bei der Siedehitze der Schwefelsäure 15,4 % Wasser, was ziemlich genau 3 Atomen entspricht.“ (NB. 3 Atomen entspricht 16,77 %). R. Otto erwähnt (krit. Zeitschrift 9,107), dass gewässertes Alloxantin bei 150° bis 12,6 % Wasser,

nicht mehr bei 180° verliert und sich bei 200° zersetzt. Es wurde daher reines Alloxantin (nach Schlieper, Ann. 55,261) dargestellt und von diesem und dem aus Isodialursäure erhaltenen Körper nebeneinander Krystallwasserbestimmungen ausgeführt. Lufttrocknes Alloxantin nahm über Schwefelsäure im evacuierten Exsiccator an Gewicht nicht ab, wohl aber beim Erhitzen. Bei 120° trat allmählich unter geringer Rotfärbung Gewichtsconstanz ein und zwar nach Verlust von 2 Molekülen Wasser. Beim weiteren Erhitzen bis 140° blieb das Gewicht vollkommen constant. Bei 170° trat wieder nach neuem Wasserverlust Gewichtsconstanz ein, allerdings nicht scharf, wobei das 3. Molekül Wasser entwich. Über 170° nahm das Alloxantin unter starker Rotfärbung wieder an Gewicht ab, was offenbar auf tiefere Zersetzung zurückzuführen ist.

0,6821 gr Alloxantin, nach Schlieper dargestellt, nahmen ab:

bei 120° um 0,0808 gr = 11,86 % Verlust
bei 170° um 0,1213 gr = 17,77 „ „

Alloxantin verlor:		Berechnet für:	
bei 120°	11,86 %	2 Mol. H_2O	11,18 %
bei 170°	17,77 „	3 Mol. H_2O	16,77 „

Die Krystallwasserbestimmung des aus Isodialursäure durch Erhitzen mit Guanidin in Eisessig erhaltenen Alloxantins ergab folgendes Resultat:

Im evacuierten Exsiccator trat, wie bei dem aus Harnsäure dargestellten Alloxantin, keine Gewichtsabnahme ein, wohl aber beim Erwärmen.

0,7885 gr nahmen ab beim Erhitzen:

auf 120° um 0,0913 gr, entsprechend: 11,58 %
auf 170° um 0,1463 gr „ 18,56 „

Alloxantin aus Isodialursäure

verlor:		Berechnet für:	
bei 120°	11,85 %	2 Mol. H_2O	11,18 %
bei 170°	18,56 „	3 Mol. H_2O	16,77 „

Bemerkt sei hier, dass bei dem aus Isodialursäure erhaltenen Alloxantin bei 170° weniger scharfe Gewichtskonstanz eintritt als bei dem aus Harnsäure dargestellten, was seine Ursache darin haben mag, dass ersterem meist etwas Dialursäure noch beigemengt ist, die sich, wie später erörtert wird, intermediär aus Isodialursäure bildet. Man kann die Dialursäure nachweisen, indem man das betreffende Alloxantin mit Natriumcarbonatlösung versetzt, wobei eine mikroskopische Kohlensäureentwicklung auftritt.

Das bei 170° getrocknete rotgefärbte Produkt nimmt durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser nicht wieder Wasser auf, regeneriert also nicht Alloxantin.

Das aus Isodialursäure erhaltene, bei 120° getrocknete Alloxantin ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. Analyse:

0,1503 gr Substanz ergaben 0,1844 gr CO_2 und 0,0352 gr H_2O; d. h.: 33,46 % C und 2,60 % H.

und 0,3510 gr Substanz ergaben 58,0 ccm Stickstoff bei 17° C und 762,9 mm Hg; d. h.: 19,21 % N.

2. Analyse:

0,2185 gr Substanz ergaben 0,2651 gr CO_2 und 0,0509 gr H_2O; d. h.: 33,09 % C und 2,59 % H.

und 0,1980 gr Substanz ergaben 33,1 ccm Stickstoff bei 17 ° C und 762,9 mm Hg; d. h.: 19,49 % N.

	1. Analyse;	2. Analyse;	Ber. für Alloxantin - $2H_2O$.
C	33,46	33,09	33,57
H	2,60	2,59	2,09
N	19,21	19,49	19,58

Da nun der aus Isodialursäure erhaltene Körper auch die charakteristischen Reaktionen des Alloxantins zeigt, also:

1. Tiefblaue Färbung beim Versetzen einer wässrigen Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorür und einem Tropfen Ammoniak,
2. einen veilchenblauen Niederschlag beim Versetzen seiner Lösung mit einem Tropfen Barytwasser,
3. momentane Reduction von Silbernitrat zu metallischem Silber,
4. blaues Lackmuspapier rötet,

so blieb nur noch übrig, seine Löslichkeit und seine Krystallform mit dem Alloxantin zu vergleichen.

1 gr Alloxantin wurde in 22 ccm Wasser und 2 Tropfen concentrierter Salzsäure in der Hitze gelöst und durch ein kleines Filter filtriert. Nach dem Erkalten wurden die farblosen Krystalle abgesogen, mit

wenig Wasser gewaschen und mit Filtrierpapier getrocknet. Ausbeute: 0,82 gr.

Dementsprechend wurde 1 gr des aus Isodialursäure erhaltenen Körpers in 22 ccm Wasser und 2 Tropfen concentrierter Salzsäure gelöst. Es blieb ein geringer gelber Rückstand, der aus der Isodialursäure stammt. Die Lösung, welche ebenfalls einen Stich in's Gelbe hatte, schied beim Erkalten zunächst noch Spuren dieses gelben Pulvers aus, worauf dann reichliche Krystallisation von farblosen Krystallen eintrat, welche, wie oben, isoliert und getrocknet wurden. Ausbeute: 0,75 gr.

Die Löslichkeit des Alloxantins aus Harnsäure und des aus Isodialursäure erhaltenen Körpers kann demnach nicht wesentlich von einander verschieden sein. Von einer exacten Löslichkeitsbestimmung musste abgesehen werden, da das aus Isodialursäure erhaltene Alloxantin stets mit Spuren des bereits mehrfach erwähnten gelben Pulvers verunreinigt ist, was auf das Resultat einer genauen Löslichkeitsbestimmung schon von grossem Einfluss sein kann.

Der krystallographische Vergleich der beiden Körper hatte folgendes Ergebnis:

Es wurden nebeneinander Krystalle des Alloxantins untersucht, die

1. aus Harnsäure (Baeyer, Ann. 127,12),
2 aus Dialursäure (pag. 18),
3. aus Isodialursäure (pag. 7),

erhalten waren und die nebenstehende Gestalt (Fig. 1) hatten. Bisweilen wurden Zwillingsbildungen (Fig. 2) beobachtet.

Fig. 1.

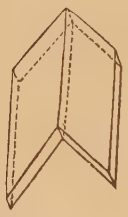


Fig. 2.

Sämtliche 6 Begrenzungsflächen sind schiefwinklig, und zwar beträgt auf allen Flächen der stumpfe Winkel etwas mehr als 100 °, der spitze etwas weniger als 80 °. Sämtliche Flächen zeigen auch eine Schiefe der Auslöschung im parallelen linear-polarisierten Licht. Genauere Messungen konnten nicht ausgeführt werden, weil die Krystalle nur geringe Dimensionen hatten und verhältnismässig schlecht ausgebildet waren.

Aus den angeführten Untersuchungen ergiebt sich also das Resultat, dass sich die Isodialursäure mit Guanidin in Eisessig nicht condensiert, sondern vielmehr zwei Moleküle der Isodialursäure unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff und Abspaltung von Wasser sich gegenseitig zu Alloxantin vereinigen.

$$2\,(C_4\,H_6\,N_2\,O_5\,,\,H_2O) + O = (C_8\,H_4\,N_4\,O_7\,,\,3\,H_2O) + 3H_2O$$

Es sei hier noch erwähnt, dass das Rohprodukt offenbar keine einheitliche Substanz ist, was aus folgenden Reaktionen hervorgeht:

0,62 gr Rohprodukt wurden in 20 cm^3 Wasser erhitzt. Erst nach 10 Minuten trat vollständige Lösung ein und beim Erkalten schied sich nur eine feine Haut

am Boden des Gefässes ab, also blieben noch mindestens 0,5 gr in Lösung. Dieselbe reagiert sauer, giebt mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag, mit Silbernitrat sofortige Reduktion zu metallischem Silber und mit einem Tropfen Eisenchlorür und Ammoniak intensive Blaufärbung. Diese Reaktionen lassen auf einen Gehalt an Alloxantin schliessen. Mit Pikrinsäure lassen sich in der Lösung reichliche Mengen von Guanidin nachweisen, und betupft man das trockne Rohprodukt mit einem Tropfen Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak. Da Guanidin von kalter Kalilauge nicht zersetzt wird, so muss das Rohprodukt auch ein Ammonsalz enthalten, worauf auch die Stickstoffbestimmung des Rohproduktes durch den etwas höheren Stickstoffgehalt hinweist. Dass das Rohprodukt jedoch Imidoharnsäure enthielte, ist ausgeschlossen, wie die folgende Stickstoffbestimmung zeigt.

0,2445 gr Rohprodukt ergaben 44,45 ccm Stickstoff bei 14° C und 773,3 mm Hg; d. h. 21,75 %.

Gefunden:	Berechnet für: Alloxantin:	Imidoharnsäure:
N 21,75 %	17,40 %	41,92 %

Auch beim Versetzen der Lösung des Rohproduktes mit verdünnter Salzsäure scheidet sich nichts aus; im Gegenteil, es geht der beim Erkalten ausgeschiedene Bodensatz wieder in Lösung.

Unter der Voraussetzung, dass ein Zwischenprodukt zwischen Alloxantin und Isodialursäure zu erhalten sei, wurde 1 gr Isodialursäure mit 0,6 gr Guanidincarbonat in 4 cm^3 Eisessig nur so lange im Wasserbade erhitzt, bis sich gerade ein dicker Brei gebildet hatte, was

nicht einmal 5 Minuten dauerte. Der so erhaltene Körper hatte eine blaugraue Farbe, war jedoch wie das frühere Rohprodukt in Salzsäure ohne Farbe löslich. Ausbeute: 0,7 gr Rohprodukt. Eine Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

0,2086 gr Rohprodukt ergaben 41,95 cm^3 Stickstoff bei 13 ° C und 767,6 mm Hg; d. h. 24,25 %.

	Gefunden:	Berechnet für: Alloxantin:	Imidoharnsäure:
N	24,25 %	17,40 %	41,92 %.

Auch diese Analyse weist darauf hin, dass das Rohprodukt kein Condensationsprodukt von Isodialursäure und Guanidin sein kann, sondern dass es ungefähr dieselbe Zusammensetzung hat wie das frühere Rohprodukt. Alle Versuche, die Rohprodukte zu reinigen, ohne Umwandlung in Alloxantin zu veranlassen, schlugen fehl.

Ein Versuch, die Imidoharnsäure mit concentrierter Schwefelsäure als Condensationsmittel darzustellen, missglückte ebenfalls.

0,5 gr fein gepulverte Isodialursäure wurden mit 2 ccm concentrierter Schwefelsäure und 0,5 gr Guanidincarbonat in einem Reagenzglas 5 Minuten in ein kochendes Wasserbad gehängt. Dieser Versuch ist also genau analog der Darstellung der Harnsäure aus Isodialursäure und Harnstoff (Ann. 251,248). Es bildet sich eine dunkelbraune, trübe Flüssigkeit und am Boden befindet sich eine äusserst geringe Menge eines weissen Pulvers. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit auf 120 ccm[1] mit destilliertem Wasser verdünnt,

[1]) Bei geringerer Verdünnung läuft die Lösung trübe durchs Filter.

wobei die braune Farbe in Gelb umschlägt, und von dem weissen Pulver abgesogen.

Das Gewicht des schmutzig weissen Pulvers beträgt nicht einmal 0,01 gr.

Beim Übersättigen des Filtrats mit Ammoniak und Einengen der Lösung scheiden sich 0,05 gr dunkelbraune Flocken ab, von denen eine Murexidreaktion nicht erhalten werden konnte. Der Körper gehört daher garnicht in die Reihe der Harnsäurederivate. Es sei noch bemerkt, dass er sich in Kalilauge löst und von Schwefelsäure wieder als amorphes gelbes Pulver gefällt wird.

Beim weiteren Einengen schieden sich nur noch farblose Krystalle aus, die sich als schwefelsaures Ammon erwiesen.

Alle Versuche, aus Isodialursäure und Guanidin ein Condensationsprodukt zu erhalten, schlugen also fehl. Es wurde daher die Isodialursäure mit der ihr isomeren Dialursäure[1] vertauscht und nun versucht, die Dialursäure mit Guanidin zu condensieren.

Die Dialursäure, mit der äquivalenten Menge Guanidincarbonat in Eisessig genau wie die Isodialursäure behandelt, ergab ebenfalls kein Condensationsprodukt, sondern auch Alloxantin:

1 gr fein gepulverte Dialursäure wurden in 4 cm^3 Eisessig suspendiert, mit 0,7 gr Guanidincarbonat versetzt und eine halbe Stunde im Wasserbad belassen, analog dem Versuch mit Isodialursäure (pag. 7). Ein Lösen der Dialursäure wurde nicht beobachtet, jedoch

[1]) Die Dialursäure war nach Baeyer (Ann. 127,12) aus Harnsäure dargestellt.

verdickte sich die Lösung mehr und mehr und färbte sich stark rot. Die mit 15 cm^3 Wasser versetzte Lösung wurde nach dem Erkalten abgesogen und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol nnd Äther nachgewaschen. Ausbeute: 0,77 gr schwach blaugrau gefärbtes Pulver.

Der so erhaltene Körper zeigt genau dieselben Reaktionen wie das aus Isodialursäure und Guanidin in Eisessig erhaltene Rohprodukt. Zur Analyse wurde er mit 5 cm^3 zehnprozentiger Salzsäure umkrystallisiert und wie das aus Isodialursäure erhaltene Produkt gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,62 gr. Der so erhaltene Körper zeigte die Krystallform und die bereits erwähnten (cf. pag. 13) Reaktionen des Alloxantins und die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1725 gr lufttrockner Substanz ergaben 0,1905 gr CO_2, d. h.: 30,12 % C, und 0,0635 gr H_2O, d. h.: 4,09 % H.

0,1816 gr lufttrockner Substanz ergaben 27,8 cm^3 N bei 15° C und 757 mm Hg; d. h.: 17,85 % N.

0,6167 gr lufttrockner Substanz verloren
beim Erhitzen auf 120—130°: 0,0710 gr H_2O; d. h.: 11,52 %.
„ „ „ 170°: 0,1155 gr H_2O, d. h.: 18,73 %.

	Gefunden:		Berechnet für Alloxantin:	
C	30,12 %		29,82 %	
H	4,09 „		3,10 „	
N	17,85 „		17,40 „	
H_2O	11,52 „	bei 120°	11,18 „	entsprech. 2 Mol. H_2O
H_2O	18,73 „	„ 170°	16,77 „	„ 3 Mol. H_2O

Somit ist bewiesen, dass auch die Dialursäure sich in Eisessig mit Guanidin nicht condensiert, sondern

vielmehr zwei Moleküle der Dialursäure[1] unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff und Abspaltung von Wasser sich gegenseitig zu Alloxantin vereinigen:
$2\,(C_4\,H_4\,N_2\,O_4, H_2O) + O = (C_8\,H_4\,N_4\,O_7, 3\,H_2O) + H_2O$

Bei dem Versuch, Dialursäure mit Guanidin in concentrierter Schwefelsäure zu condensieren, entstand lebhafter Geruch nach schwefliger Säure, ein Zeichen, dass die Schwefelsäure auf die bekanntlich sehr wenig beständige Dialursäure oxydierend einwirkte, weshalb die Reaktion nicht weiter verfolgt wurde.

2.

Nach diesen vergeblichen Versuchen aus Isodialursäure beziehungsweise Dialursäure und Guanidin ein Condensationsprodukt zu erhalten, wurde der ursprüngliche Plan, die Imidoharnsäure darzustellen, aufgegeben, da sich die interessante Aufgabe von selbst bot, die Entstehung des Alloxantins aus Isodialursäure zu erklären, mit anderen Worten, die genetischen Beziehungen zwischen Isodialursäure und Alloxantin zu erforschen.

Der Versuch, Dialursäure mit Guanidin zu condensieren, bei dem aus Dialursäure Alloxantin entstand, bietet nichts Neues, denn es ist bekannt, dass Dialursäure sehr leicht in Alloxantin übergeht. Schon beim Aufbewahren wird Dialursäure vom Sauerstoff der Atmosphäre zu Alloxantin oxydiert. Baeyer[2] hält es

---

[1]) Die Dialursäure hat, wie die Versuche pag. 33 ergeben, die Zusammensetzung: $C_4\,H_4\,N_2\,O_4, H_2O$, welche auch den später angeführten Berechnungen zu Grunde gelegt ist.

[2]) Beilstein I, 1394.

sogar für unmöglich, ganz alloxantinfreie Dialursäure darzustellen. Um so überraschender aber ist es, dass die Isodialursäure, welche sogar von Brom nicht höher oxydiert wird,[1] so leicht und vollständig in dieses Oxydationsprodukt übergeht, wenn man sie mit Guanidin und Eisessig erwärmt, welche beide keine Oxydationsmittel darstellen.

Um zunächst festzustellen, ob das Guanidin bei dieser Reaktion eine wesentliche Rolle spielt, wurde die Isodialursäure ohne Guanidin in Eisessig eine halbe Stunde digeriert.

1 gr fein gepulverte Isodialursäure wurde in 4 cm^3 Eisessig eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, dann mit 15 cm^3 Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit hatte eine hellgelbe Farbe angenommen, und auf dem Boden des Gefässes befand sich ein feiner Niederschlag. Derselbe wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen, wobei die saure Reaktion blieb, und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 0,05 gr eines feinen weissen Pulvers ohne Krystallform.

Der neue Körper giebt mit Eisenchlorür und Ammoniak keine Blaufärbung, mit Barytwasser eine schwache Violettfärbung und reduciert nicht Silbernitrat. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, in heissem löst er sich mehr. Leicht löslich ist er in den kohlensauren und Ätzalkalien und fällt beim Ansäuern mit Schwefelsäure wieder aus, eine Reaktion, die Alloxantin nicht zeigt. Beim Erhitzen auf dem

[1]) Ann. 251,242.

Platinblech und Betupfen mit Ammoniak giebt er starke Muxidreaktion.

Dieser neu entstandene Körper kann also kein Alloxantin sein.

Die essigsauren Mutterlaugen gaben beim Einengen über Schwefelsäure und Ätzkali beträchtliche Mengen schön ausgebildeter Krystalle der Isodialursäure. 0,54 gr Isodialursäure wurde zu den Reaktionen von den Mutterlaugen isoliert, die späterhin noch mehr derselben Krystalle ausschieden.

Erhitzt man also Isodialursäure in Eisessig ohne Guanidin, so bildet sich kein Alloxantin, sondern die Isodialursäure bleibt, bis auf einen ganz geringen Bruchteil, unverändert. Obgleich also das Guanidin bei der Überführung der Isodialursäure zu Alloxantin in den Mutterlaugen unverändert bleibt, muss es doch bei der Reaktion beteiligt sein. Dieser Umstand legt den Gedanken an eine rein katalytische Wirkung des Guanidins nahe, worauf später näher eingegangen wird.

Es sollte sich indessen bald eine befriedigerende Erklärung für die Überführung der Isodialursäure zu Alloxantin finden. R. Behrend giebt Ann. 251,44 an, dass die Isodialursäure nicht essigsaures oder kohlensaures Kali zersetzt, wie die Dialursäure, welche schwerlösliches dialursaures Kali ausscheidet, dass jedoch die Isodialursäure mit Ätzkali einen Niederschlag giebt, in dem er dialursaures Kali vermutet. Trifft diese Vermutung zu, so wäre damit bewiesen, dass Isodialursäure durch Ätzkali zu dialursaurem Kali umgelagert wird. Dann läge aber die Vermutung nahe, dass in der Siedehitze auch Acetate starker Basen diese Um-

wandlung bewirken könnten. Aus dem dialursauren Salz hat dann, wenn wir auf unsere Condensationsversuche zurükgreifen, entweder der Eisessig, oder beim Umkrystallisieren die Salzsäure, die Dialursäure in Freiheit gesetzt, welche sich dann ihrerseits durch den Sauerstoff der Luft zu Alloxantin oxydiert hat. Damit wäre eine befriedigende Erklärung für die Entstehung des Alloxantins aus Isodialursäure gefunden.

Es kam nun also zunächst darauf an zu beweisen, dass Isodialursäure von Kalilauge thatsächlich in dialursaures Kali übergeführt wird. Zu diesem Zweck wurden erstens das dialursaure Kali aus Dialursäure und essigsaurem Kali, und zweitens das erwähnte Kalisalz aus Isodialursäure und Ätzkali unter gleichen Verhältnissen dargestellt und beide mit einander verglichen.

3 gr fein gepulverte Dialursäure wurden mit 146 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade etwas erwärmt, um die Auflösung zu beschleunigen. Dazu wurde eine Lösung von 1,8 gr Ätzkali (theor. 1,0 gr) in 3,5 cm^3 Wasser zugesetzt, die mit ca. 1,5 ccm Eisessig schwach angesäuert war, und das Gefäss dieser Lösung von essigsaurem Kali noch mit 6 cm^3 Wasser nachgespült, so dass die Lösung im Ganzen 157 cm^3 betrug. Sofort nach Zusatz des essigsauren Kalis entstand reichliche Krystallisation. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abgesogen und mit Wasser gewaschen. Als ein Tropfen des Waschwassers zur Probe, ob alle Essigsäure bereits entfernt war, auf Lackmuspapier gebracht wurde, zeigte er nicht nur nicht saure Reaktion, sondern reagierte sonderbarer Weise schwach alkalisch. Jetzt wurde noch mit

Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 2,76 gr statt 3,36 gr der Theorie.

Das fein krystallinische weisse Pulver besteht unter dem Mikroskop bei sehr starker Vergrösserung aus lanzettförmigen Krystallen, denen die Spitzen abgeschnitten erscheinen, wie nebenstehende Figur zeigt.

Aus den Mutterlaugen krystallisierten nach starkem Einengen auf dem Wasserbade feingefiederte Warzen, derbere Blättchen und lange feine Nadeln.

Jetzt wurde zunächst noch einmal constatiert, dass Isodialursäure von essigsauren und kohlensauren Alkalien nicht verändert wird; darauf wurde aus Isodialursäure und Ätzkali das Kalisalz, wie folgt, dargestellt.

3,33 gr Isodialursäure (entsprechend 3 gr Dialursäure) wurden in 92 cm^3 Wasser gelöst, von der geringen Menge gelben Pulvers filtriert, auf 148 cm^3 mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 1,8 gr Ätzkali (theor. 1,0 gr) in 3 cm^3 Wasser versetzt und das Gefäss der Kalilauge mit 6 cm^3 nachgespült. Sofort nach Zusatz der Kalilauge trat reichliche Krystallisation ein. Nach 5 Minuten wurde die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert, da, wie ein Vorversuch gelehrt hatte, das entstandene Salz in überschüssiger Kalilauge leicht löslich ist. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abgesogen, mit Wasser gewaschen bis auch hier schwach alkalische Reaktion des Wasch-

wassers eintrat, mit Alkohol und Äther nachgespült und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 2,6 gr statt 3,36 gr der Theorie. Das fein krystallinische Pulver zeigte unter dem Mikroskop dieselben Formen wie das dialursaure Kali.

Aus den Mutterlaugen krystallisierten, wie bei dem dialursauren Kali, nach starkem Einengen auf dem Wasserbade feingefiederte Warzen, derbere Blättchen und lange feine Nadeln aus.

Beide Salze, sowohl das aus Dialursäure, als auch das aus Isodialursäure erhaltene, sind in kaltem Wasser schwer löslich, in kalter verdünnter Kalilauge lösen sich beide leicht und vollständig auf und krystallisieren beim Ansäuern mit Essigsäure in mikroskopischen, lanzettförmigen Krystallen wieder aus. Diese Reaktion ist zum Umkrystallisieren des dialursauren Kalis vorgeschlagen worden (Ann. 182,73 ff). Die folgenden Analysen sind jedoch mit den lufttrockenen Rohprodukten ausgeführt.

Analyse des Salzes aus Dialursäure und essigsaurem Kali:

1. Krystallwasserbestimmung:

Das Salz nahm beim Erhitzen allmählich an Gewicht ab ohne Gewichtskonstanz zu erreichen, wobei es sich mehr und mehr rot färbte. Der Gewichtsverlust ist offenbar einer Zersetzung zuzuschreiben und das dialursaure Kali enthält also kein Krystallwasser.

2. Kalibestimmung:

0,5006 gr lieferten 0,2331 gr K_2SO_4; d. h.: 20,87 % K.

3. Stickstoffbestimmung:

0,2946 gr ergaben 39,2 cm^3 Stickstoff bei 14° C und 768 mm Hg; d. h.: 15,82 % N.

4. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,2255 gr ergaben:
0,2276 gr Kohlensäure d. h.: 27,52 % C
0,0443 gr Wasser d. h.: 2,18 % H.

Analyse des Salzes aus Isodialursäure und Ätzkali:

1. Krystallwasserbestimmung:

Das Salz nahm beim Erhitzen allmählich an Gewicht ab, ohne Gewichtskonstanz zu erreichen, wobei es sich mehr und mehr rot färbte. Der Gewichtsverlust ist offenbar einer Zersetzung zuzuschreiben, und auch dieses Salz enthält also kein Krystallwasser.

2. Kalibestimmung:

0,5079 gr ergaben 0,2431 gr K_2SO_4; d. h.: 21,46 % K.

3. Stickstoffbestimmung:

0,2616 gr ergaben 34,3 cm^3 Stickstoff bei 14° C und 767 mm Hg; d. h.: 15,58 % N.

4. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,2799 gr ergaben:
0,2691 gr Kohlensäure d. h.: 26,22 % C
0,0471 gr Wasser d. h.: 1,87 % H.

Gefunden für: Kalisalz		Berechnet für: $C_4 H_3 K N_2 O_4$
aus Dialursäure,	aus Isodialursäure,	dialursaures Kali
C 27,52 %[1]	26,22	26,36
H 2,18 „ [1]	1,87	1,65
K 20,87 „	21,46	21,43
N 15,82 „	15,58	15,38
O —	—	35,17

Der optische Vergleich der beiden Kalisalze hatte folgendes Resultat: Da die Krystalle neben ihrer ausserordentlichen Kleinheit auch noch verrundete Kanten zeigten, und alle Versuche, grössere und besser ausgebildete Krystalle zu züchten, vergeblich waren, musste von einer Winkelmessung Abstand genommen werden. Beide Salze zeigten im parallelen linear-polarisierten Licht auf allen Flächen Auslöschungen, die parallel und senkrecht zu den Begrenzungslinien standen.

Die Identität der beiden Kalisalze aus Dialursäure und Isodialursäure ist somit nachgewiesen und damit festgestellt, dass die Isodialursäure von Ätzkali in wässriger Lösung in dialursaures Kali übergeführt wird.

Es war jetzt zu untersuchen, ob die Umlagerung von Isodialursäure in Dialursäure, welche in der Kälte nur durch freies Ätzkali bewirkt wird, in der Hitze auch durch Kaliumacetat in stark saurer Lösung zu Stande kommt. Dazu musste aber zunächst untersucht werden, ob das dialursaure Kali beim Erwärmen mit

[1]) Der zu hohe Kohlenstoff- und Wassersoffgehalt stammt wohl daher, dass die verwendete Dialursäure etwas Alloxantin enthielt, welches dem dialursauren Kali unverändert beigemengt ist.

Eisessig nicht verändert wird, und um zugleich noch einen Beweisgrund mehr für die Identität der beiden aus Dialursäure und Isodialursäure dargestellten Salze zu erhalten, wurde der Versuch mit beiden Salzen angestellt.

1 gr dialursaures Kali, aus Dialursäure dargestellt, wurde in 4 cm^3 Eisessig eine halbe Stunde in einem kleinen Erlenmeierkolben im kochenden Wasserbade digeriert. Eine Auflösung des Salzes fand nicht statt: darauf wurde mit 15 cm^3 Wasser verdünnt und nach dem Erkalten abgesogen, mit Wasser bis zur alkalischen Reaktion des Waschwassers gewaschen, mit Alkohol und Äther nachgespült und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0,83 gr. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt der Körper unter Zersetzung und hinterlässt reichliche Mengen weisser schmelzbarer Asche, welche die Bunsenflamme violett färbt, also Kali ist. In kalter Kalilauge ist der Körper leicht löslich und krystallisiert beim Ansäuern mit Essigsäure in mikroskopischen, lanzettförmigen Krystallen wieder aus. Das dialursaure Kali ist also unverändert geblieben.

Der Versuch mit dem aus Isodialursäure erhaltenen dialursauren Kali hatte dasselbe Ergebnis. Aus 1 gr dialursaurem Kali wurden 0,87 gr wiedergewonnen.

Daher wurde jetzt der Versuch angestellt, durch Erhitzen von Isodialursäure mit Kaliumacetat in Eisessig das dialursaure Kali darzustellen.

1 gr Isodialursäure wurde in 4 cm^3 Eisessig mit etwas mehr als der äquivalenten Menge, nämlich 0,6 gr (theor. 0,55 gr), Kaliumbicarbonat eine halbe Stunde

im Wasserbade erhitzt. Schon nach einer halben Minute war vollständige Lösung eingetreten, worauf sofort wieder Ausscheidung eintrat, und sich die Lösung mehr und mehr verdickte. Nach dem Verdünnen mit 15 cm^3 Wasser wurde dann die erkaltete Lösung abgesogen, der Rückstand mit Wasser gewaschen, bis dasselbe schwach alkalisch reagierte, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0,9 gr hellrosa Pulver, das sehr fein verteilt war und daher auch unter dem Mikroskop keine Krystallform erkennen liess. Eine Probe zeigte beim Erhitzen auf dem Platinblech reichliche Mengen Kali, löste sich leicht in kalter Kalilauge und krystallisierte beim Ansäuern mit Essigsäure in mikroskopischen, lanzettförmigen Krystallen wieder aus.

Die Analyse des Rohproduktes ergab Folgendes:

0,3142 gr Substanz ergaben:
0,3106 gr Kohlensäure, d. h.: 26,96 % C
0,0616 gr Wasser , d. h.: 2,18 % H

0,2447 gr Substanz ergaben 31,7 cm^3 Stickstoff bei 14 ° C und 762 mm Hg; d. h.: 15,29 % N.

0,2059 gr Substanz ergaben 0,0992 gr K_2SO_4; d. h.: 21,60 % K.

Gefunden:	Berechnet für: dialursaures Kali $C_4H_3KN_2O_4$
C 26,96	26,36
H 2,18	1,65
K 15,29	15,38
N 21,60	21,43.

Der durch Digerieren äquivalenter Mengen von Isodialursäure und Kaliumbicarbonat in Eisessig erhaltene Körper ist also dialursaures Kali.

Jetzt ist auch aufgeklärt, wie das dem Guanidincarbonat als Verunreinigung beigemengte Kali sich bis zum Alloxantin bei dem Versuch pag. 8, wie es schien, mitschleppen konnte. Es hat offenbar seine Ursache in der Bildung des schwerlöslichen dialursauren Kali und ist als solches dem Alloxantin beigemengt gewesen.

Da nun bewiesen ist, dass Isodialursäure von Kalilauge schon in der Kälte, von essigsaurem Kali und Eisessig in der Wärme zu dialursaurem Kali übergeführt wird, so konnte es auch nicht mehr zweifelhaft sein, dass sich bei der Behandlung von Isodialursäure mit Guanidin in Eisessig intermediär dialursaures Guanidin bildet, welches sich bei den weiteren Operationen zu Alloxantin oxydiert. Bisweilen, namentlich beim beschleunigten Darstellen, zeigt auch das aus Isodialursäure und Guanidin erhaltene Alloxantin beim Vermengen mit Natriumcarbonatlösung eine schwache Kohlensäureentwicklung, was auch auf einen Gehalt an Dialursäure schliessen lässt. Es sei an dieser Stelle auch noch einmal auf den Versuch pag. 18 verwiesen, dass Dialursäure beim Behandeln mit Guanidin in Eisessig Alloxantin liefert. Schliesslich weist auch der Umstand, dass einige Rohprodukte eine graublaue Farbe zeigten, auf eine Bildung von dialursauren Salzen hin, die nach Menschutkin (Ann. 182,70 ff), oft so gefärbt sind.

Die Stickstoffbestimmungen des aus Isodialursäure und Guanidin in Eisessig erhaltenen Rohproduktes

stimmen jedoch weder auf dialursaures Guanidin noch auf dialursaures Ammon.

Gefunden:	Berechnet für:	
	dialurs. Guanidin	dialurs. Ammon
pag.16: 21,75 % N	34,48 % N	26,08 % N
pag.17: 24,25 „ „		

Die früher ausgesprochene Ansicht, dass das aus Isodialursäure, Guanidin und Eisessig erhaltene Rohprodukt ein Gemisch sei von Alloxantin, Guanidin- und Ammonsalzen, können wir nun dahin erweitern, dass wir sagen, das Rohprodukt besteht aus dialursaurem Guanidin und dialursaurem Ammon, aus denen der Eisessig teilweise die Dialursäure in Freiheit gesetzt hat, welch' letztere sich dann ihrerseits zu Alloxantin oxydiert hat. Eine vollständige Analyse dieses Produktes wäre also resultatlos gewesen. Es wurde daher versucht, die Dialursäure als solche aus dem Rohprodukt in Freiheit zu setzen, also durch Abschluss von Sauerstoff die sofortige Oxydation zu Alloxantin zu verhindern. Zu diesem Zweck wurde folgender Versuch angestellt.

3 gr fein gepulverte Isodialursäure wurden mit 12 cm^3 Eisessig und 1,8 gr Guanidincarbonat eine halbe Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, indem zugleich durch die Lösung ein Strom von trockner sauerstofffreier Kohlensäure geleitet wurde. Die Masse ging sofort in Lösung und begann sich darauf, wie früher, wieder auszuscheiden; sie verdickte sich schliesslich so stark, dass der Kohlensäurestrom nur schwer durchdringen konnte. Das so entstandene Rohprodukt

wurde nicht wie früher isoliert, weil jede überflüssige Operation vermieden werden sollte, sondern die ganze Masse mit einer überschüssigen Menge verdünnter Salzsäure versetzt (in diesem Falle 20 cm^3 zehnprozentiger Salzsäure), nach dem vollständigen Erkalten in einer Kohlensäureatmosphäre abgesogen, mit ausgekochtem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen im evakuierten Exsiccator gewogen. Ausbeute: 1,22 gr eines gelblichen Pulvers, das wegen seiner feinen Verteilung auch unter dem Mikroskop keine Krystallform zeigte. Um die schlechte Ausbeute zu erklären, muss noch erwähnt werden, dass die salzsauren Mutterlaugen allmählich noch 0,98 gr Alloxantin ausschieden. Die Dialursäure ist eben wesentlich leichter löslich als Alloxantin. Die neue Substanz ist chlorfrei und:

1. Zersetzt kohlensaure Alkalien unter starker Kohlensäureentwicklung.
2. Bildet mit essigsaurem Kali in der Kälte lanzettförmige Krystalle, die in kalter Kalilauge löslich sind und mit Essigsäure wieder ausgeschieden werden.
3. Verliert im evakuierten Exsiccator an Gewicht.
4. Giebt mit Eisenchlorür und Ammoniak intensive Blaufärbung.
5. Reduciert Silbernitrat momentan zu metallischem Silber.
6. Giebt mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag.
7. Rötet Lackmuspapier.

Der neue Körper enthält auch kein Ammoniak und kein Guanidin mehr. Nach diesen Reaktionen besteht er also aus Dialursäure. Dieselbe ist bisher noch nie analysiert worden; daher musste zum Vergleich auch die nach Baeyer (Ann. 127,12) dargestellte Dialursäure der Analyse unterworfen werden. Es wurden dabei folgende Vorsichtsmassregeln angewendet.

Die aus Harnsäure frisch dargestellte Dialursäure wurde in einer Kohlensäureatmosphäre abgesogen, zuerst mit Salzsäure, dann mit ausgekochtem Wasser gründlich gewaschen, zuletzt mit ausgekochtem Alkohol und Äther nachgespült und eine Stunde im evacuierten Exsiccator getrocknet. Dieses Produkt wurde zu den Analysen und den Krystallwasserbestimmungen benutzt und in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt.

0,2219 gr Substanz ergaben:

0,2379 gr Kohlensäure d. h. 29,24 % C

0,0806 gr Wasser d. h. 4,03 % H

0,2212 g Substanz ergaben 32,4 cm^3 Stickstoff bei 16,5 ° C und 758,5 mm Hg. d. h.: 16,99 % N

Es bleibt also für Sauerstoff 49,74 % O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

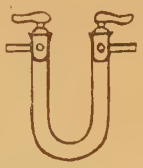
$$C_4 H_6 N_2 O_5 [1] = C_4 H_4 N_2 O_4, H_2O.$$

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben im Einklang mit dieser Formel Folgendes. Beim Stehen im evakuierten Exsiccator nahmen 3,5957 gr im Laufe von

[1]) Die Formel: $C_4 H_7 N_2 O_5$ ist nicht denkbar, da die Summe der ungeradwertigen Elemente stets eine gerade Zahl sein muss.

2 Monaten um 0,3902 gr bis zur Gewichtskonstanz ab, das heisst um 10,85 %; berechnet ist aus der Formel $C_4H_4N_2O_4, H_2O$ für ein Molekül H_2O 11,11 %.

Um zu erfahren, ob die Dialursäure auch bei höherer Temperatur Wasser abspaltet, musste sie, um eine gleichzeitige Oxydation zu Alloxantin zu verhüten, in einer sauerstoff-freien Atmosphäre erhitzt werden. Es wurde zu diesem Zweck ein kleines U-Rohr[1] (siehe Figur), das mit zwei gut



eingeschliffenen Glashähnen versehen war, zunächst mit trockner, sauerstofffreier Kohlensäure gefüllt und gewogen; dann mit Dialursäure beschickt, wieder mit Kohlensäure gefüllt und wieder gewogen. Somit war das Gewicht der eingefüllten Dialursäure bekannt. Nun wurde das Rohr im Trockenschrank auf 120 bis 125° erhitzt, während ein langsamer Strom von trockner, sauerstofffreier Kohlensäure beständig über die Dialursäure strich, und eine Stunde nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

1,5318 gr nahmen dabei bis zur Gewichtsconstanz ab um 0,1724 gr, das heisst um 11,27 %.

[1]) Der schädliche Raum, der sich oben an den beiden Hähnen befand, betrug im ganzen höchstens 2 cm³. Diese wiegen mit Luft gefüllt $2 \times 1{,}3 = 2{,}6$ mg, mit Kohlensäure (spec. Gewicht 1,5) gefüllt $2{,}6 \times 1{,}5 = 4$ mg. Es konnte also beim jedesmaligen neuen Füllen des Rohres mit Kohlensäure eine Gewichtsdifferenz von höchstens $4 - 2.6 = 1{,}4$ mg auftreten. Thatsächlich zeigten die Wägungen des leeren mit Kohlensäure gefüllten U-Rohres Differenzen von nicht einmal 0,5 mg.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_4H_4N_2O_4, H_2O$
C	29,24	29,63
N	16,99	17,29
H	4,04	3,70
Krystallwasser:		
bei 120—125°	11,27	
im evakuierten Exsiccator:	10,85	11,11.

Die Dialursäure hat also die Zusammensetzung $C_4H_4N_2O_4, H_2O$ und giebt daher bei der Analyse fasst dieselben Zahlen wie das Alloxantin.

	C	H	N	Krystallwasser
Dialursäure: $C_4H_6N_2O_5$	29,63	3,70	17,29	11,11.
Alloxantin: $C_8H_{10}N_4O_{10}$	29,83	3,10	17,40	11,18.

Es ist daher nicht möglich, die Dialursäure und das Alloxantin durch eine Analyse zu unterscheiden und daher hatte auch eine Analyse des aus Isodialursäure, Guanidin und Eisessig unter Luftabschluss erhaltenen Körpers keinen Zweck. Da Dialursäure auch, wie das Alloxantin:

1. Mit Eisenchlorür und Ammoniak intensive Blaufärbung zeigt,
2. Silbernitrat momentan zu metallischem Silber reduciert,
3. Mit Barytwasser einen violetten Niederschlag giebt,
4. Lackmuspapier rötet,

so bleiben nur folgende drei Merkmale zur Unterscheidung:

1. Dialursäure zersetzt Carbonate der Alkalien unter Aufbrausen, Alloxantin nicht.
2. Dialursäure verliert im evakuierten Exsiccator allmählich 1 Molekül Wasser, während das Gewicht des Alloxantins constant bleibt.
3. Dialursäure giebt in kalter wässriger Lösung mit essigsaurem Kali einen Niederschlag von lanzettförmigen Krystallen, dialursaurem Kali; Alloxantin zeigt diese Reaktion nur in der Siedehitze (cf. pag. 38).

Der aus Isodialursäure, Guanidin und Eisessig unter Luftabschluss erhaltene Körper zeigt, wie wir gesehen haben, diese drei Reaktionen, ist also kein Alloxantin, sondern Dialursäure. Da er als solche, wie oben erwähnt, durch eine Analyse nicht vom Alloxantin unterschieden werden kann, wurde er, um doch analytisch den Nachweis bringen zu können, dass der Körper Dialursäure ist, mit essigsaurem Kali in wässriger Lösung, wie pag. 23 beschrieben ist, in sein Kalisalz übergeführt, wobei aus 1 gr Substanz 0,98 gr, also ungefähr die gleiche Menge, Kalisalz erhalten wurde. Dieses gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2402 gr Kalisalz ergaben:

0,2324 gr Kohlensäure, d. h.: 26,38 % C

0,0502 gr Wasser, d. h.: 2,32 „ H

0,2108 gr Kalisalz ergaben 29,9 cm^3 Stickstoff bei 16,5° C und 753 mm Hg; d. h.: 16,35 % N.

0,2024 gr Kalisalz ergaben:

0,0942 gr K_2SO_4, d. h.: 20,86 % K.

Gefunden:		Berechnet für: $C_4 H_3 K N_2 O_4$
C	26,38 %	26,36 %
H	2,32 „	1,65 „
K	20,86 „	21,43 „
N	16,35 „	15,38 „

Da das Salz sich auch leicht in kalter verdünnter Kalilauge löst und beim Ansäuern mit Essigsäure in lanzettförmigen Krystallen wieder ausfällt, ist es dialursaures Kali.

Erhitzt man also Isodialursäure in Eisessig mit Guanidin unter Luftabschluss eine halbe Stunde auf 100°, so findet eine intramolekulare Umlagerung der Isodialursäure zu Dialursäure statt. Möglicherweise bildet sich hier, wo Oxydation zu Alloxantin vermieden ist, intermediär dialursaures Guanidin, welches erst durch Salzsäure zersetzt wird.

Zum Überfluss wurden auch 2,7 gr der aus Harnsäure dargestellten Dialursäure (entsprechend 3 gr Isodialursäure) mit der äquivalenten Menge (1,8 gr) Guanidincarbonat in 12 cm^3 Eisessig im Kohlensäurestrom unter denselben Bedingungen wie die Isodialursäure erhitzt. Eine Lösung wie bei der Isodialursäure trat nicht ein. Ausbeute: 1,32 gr eines weissen Pulvers, welches die Reaktionen der Dialursäure zeigt. Die Mutterlaugen schieden noch 0,7 gr Alloxantin aus. Die Dialursäure hatte sich also nicht verändert; auch sie wurde mit essigsaurem Kali in ihr Kalisalz übergeführt, wobei 1 gr Dialursäure 1,09 gr dialursaures Kali ergaben, und dieses analysiert.

0,2529 gr Kalisalz ergaben:
0,2515 gr Kohlensäure d. h.: 27,13 % C
0,0519 gr Wasser d. h.: 2,28 % H.

0,2296 gr Kalisalz ergaben 32,3 cm³ Stickstoff bei 17° C und 752,5 mm Hg d. h.: 16,16 % N.

0,2246 gr Kalisalz ergaben:
0,1054 gr K_2SO_4; d. h.: 21,04 % K.

Gefunden:		Berechnet für: $C_4H_3KN_2O_4$
C	27,13 %	26,36 %
H	2,28 „	1,65 „
K	21,04 „	21,43 „
N	16,16 „	15,38 „

Um Alloxantin von Dialursäure zu unterscheiden, ist, wie bereits erwähnt, zu berücksichtigen, dass ersteres in der Siedehitze mit Kaliumacetat ebenfalls dialursaures Kali liefert, wie nachstehender Versuch zeigt. Man hat daher bei der Darstellung des dialursauren Kali aus Dialursäure die Reaktion in mässiger Wärme anzustellen und die Ausbeute zu berücksichtigen. Alloxantin liefert, wie leicht verständlich, nur halb so viel dialursaures Kali wie die Dialursäure.

3 gr Alloxantin wurden in 75 cm³ Wasser kochend gelöst und mit einer kochenden Lösung von 1,2 gr Ätzkali, in überschüssiger Essigsäure gelöst, versetzt. Beim Erkalten hatten sich 1,76 gr (theor. 1,86 gr) dialursaures Kali ausgeschieden, das unter dem Mikroskop die charakteristischen Lanzette zeigte, in Kalilauge sich leicht in der Kälte schon löste und beim Ansäuern mit Essigsäure wieder ausfiel.

0,2 gr des aus Alloxantin dargestellten dialursauren Kalis wurden in 15 cm^3 fünfprocentiger Kalilauge gelöst. Beim Ansäuern mit Essigsäure fielen wieder 0,04 gr aus.

0,2 gr dialursaures Kali, aus Dialursäure und essigsaurem Kali dargestellt, wurden ebenfalls in 15 cm^3 fünfprocentiger Kalilauge gelöst. Beim Ansäuern mit Essigsäure fielen wieder 0,04 gr aus.

Die Analyse des aus Alloxantin und essigsaurem Kali dargestellten rohen dialursauren Kali ergab Folgendes:

0,2024 gr Substanz ergaben:
0,1956 gr Kohlensäure, d. h.: 26,35 % C
0,0443 gr Wasser d. h.: 2,43 % H
0,2012 gr Substanz ergaben 29,1 cm^3 Stickstoff bei 15° C und 756,5 mm Hg d. h.: 16,48 % N
0,2300 gr Substanz ergaben
0,1084 gr K_2SO_4 d. h.: 21,13 % K.

Gefunden:		Berechnet für: $C_4H_3KN_2O_4$
C	26,35 %	26,36 %
H	2,43 „	1,65 „
K	21,13 „	21,43 „
N	16,48 „	15,38 „.

3.

Zur Charakteristik der Dialursäure wurde in vorstehender Arbeit das dialursaure Kali $C_4H_3KN_2O_4$ benutzt. Dasselbe soll sich nach Menschutkin (Ann. 182,70 ff.) leicht in das zweite Kalisalz der

Dialursäure von der Formel $C_7 H_8 K_2 N_4 O_{10}$ überführen lassen, eine Reaktion, welche unser Kalisalz nicht zeigte. Dieser Umstand führte zu folgender Untersuchung dialursaurer Salze.

Wenngleich die Analysen des dialursauren Kalis nicht gut mit den berechneten Zahlen übereinstimmen, was seinen Grund darin haben mag, dass stets das Rohprodukt zur Analyse verwendet wurde, so geht doch aus den Zahlen eindeutig hervor, dass wir bisher stets das normale Salz der einbasischen Dialursäure in Händen gehabt haben, nämlich das Salz $C_4 H_3 K N_2 O_4$. Es seien die Analysen des auf verschiedene Weise dargestellten dialursauren Kalis hier noch einmal zusammengestellt.

dialursaures Kali	C	H	N	K
berechnet für $C_4 H_3 K N_2 O_4$	26,36	1,65	15,38	21,43
gefunden pag. 27.	27,52	2,18	15,82	20,87
„ „ 27.	26,22	1,87	15,58	21,46
„ „ 29.	26,96	2,18	15,29	21,60
„ „ 38.	27,13	2,28	16,16	21,04
„ „ 37.	26,38	2,32	16,35	20,86
„ „ 39.	26,35	2,43	16,48	21,13
berechnet für $C_7 H_8 K_2 N_4 O_{10}$	21,75	2,07	14,50	20,24

Menschutkin hat nun (Ann. 182,70 ff.) beobachtet, dass es zwei Reihen dialursaurer Salze giebt; die erste hat die sonderbare Zusammensetzung: $C_7 H_8 Me_2 N_4 O_{10}$. Aus dieser Reihe wurden von Menschutkin folgende Salze untersucht:

$C_7 H_8 (NH_4)_2 N_4 O_{10}$
$C_7 H_8 Na_2 N_4 O_{10}$
$C_7 H_8 K_2 N_4 O_{10}$
$C_7 H_8 Ba N_4 O_{10}$

Die zweite Reihe hat die Zusammensetzung der normalen dialursauren Salze, also die Formel $C_4 H_3 Me N_2 O_4$. Von dieser Reihe existieren nach Menschutkins Angaben nur:

$$C_4 H_3 NH_4 N_2 O_4$$

und $$C_4 H_3 K N_2 O_4$$

Den Ausgangspunkt seiner Untersuchungen bildet das dialursaure Ammon vom Typus $C_7 H_8 (NH_4)_2 N_4 O_{10}$ für welches er drei Darstellungsmethoden giebt. Dieses Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisieren bei Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak in das Salz $C_4 H_3 NH_4 N_2 O_4$ übergeführt. Letzteres ist in kochendem Wasser schwer löslich, wobei es sich sogleich in das Salz des ersten Typus, also in $C_7 H_8 (NH_4)_2 N_4 O_{10}$ wieder verwandelt. Ob überhaupt und welche Nebenprodukte bei dieser sonderbaren Umwandlung des Salzes $C_7 H_8 (NH_4)_2 N_4 O_{10}$ in $C_4 H_3 NH_4 N_2 O_4$ und umgekehrt entstehen, giebt Menschutkin nicht an, auch nicht, welche Ausbeuten er bei der Überführung des einen Salzes in das andere erzielt hat.

Die Herstellung des dialursauren Kalis ist nach Menschutkin folgende:

Das Salz des ersten Typus: $C_7 H_8 K_2 N_4 O_{10}$ wird erhalten durch Wechselwirkung des essigsauren Kalis mit Ammoniaksalzen der beiden Typen.

Aus dem Salz $C_7 H_8 K_2 N_4 O_{10}$ erhält Menschutkin dann das Salz des zweiten Typus: $C_4 H_3 K N_2 O_4$ einfach durch Krystallisierenlassen bei Gegenwart von viel kohlensaurem Kali. In kochendem Wasser gelöst wird auch dieses Salz, wie es mit dem entsprechenden

Ammonsalz der Fall war, sogleich wieder in $C_7H_8K_2N_4O_{10}$ verwandelt.

Das Natronsalz der Dialursäure ist nach Menschutkin das am meisten charakteristische. Es hat die Zusammensetzung $C_7H_8Na_2N_4O_{10}$. Alle Versuche von Menchutkin, auch das Salz der zweiten Reihe: $C_4H_3NaN_2O_4$ darzustellen, schlugen fehl, so dass er die Behauptung aufstellt, es existiere nur das erwähnte Natronsalz der ersten Reihe. Das Charakteristische dieses Salzes ist nun nach Menschutkin, dass es, bei 130° getrocknet, ½ Molekül Wasser verliert und dann ohne weiteren Gewichtsverlust bis auf 160° erhitzt werden kann, so dass also bei 130° das Salz $C_7H_8Na_2N_4O_{10}$ in das neue Salz $C_{14}H_{14}Na_4N_8O_{19}$ übergeht nach der Gleichung:

$$2(C_7H_8Na_2N_4O_{10}) - H_2O = C_{14}H_{14}Na_4N_8O_{19}.$$

Meine Versuche, auch das dialursaure Kali des Typus $C_7H_8K_2N_4O_{10}$ darzustellen, schlugen fehl. 3,06 gr dialursaures Kali, aus Dialursäure und essigsaurem Kali in wässeriger Lösung dargestellt, wurden in 250 cm^3 kochenden Wassers gelöst, wobei noch ein wenig ungelöst blieb, und die Lösung heiss filtriert. Nach 12stündigem Stehen waren 1,45 gr weisse Krystalle gebildet, die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, an der Luft getrocknet und analysiert wurden. Es zeigte sich, dass das dialursaure Kali unverändert wieder auskrystallisiert war und sich nicht wie bei Menschutkin das Salz $C_7H_8K_2N_4O_{10}$ gebildet hatte.

0,2210 gr Kalisalz ergaben:
0,2107 gr Kohlensäure d. h.: 25,99 % C
0,0427 gr Wasser d. h.: 2,14 % H.

0,1893 gr Kalisalz ergaben:
0,0890 gr K_2SO_4 d. h.: 21,05 % K.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_4H_3KN_2O_4$	$C_7H_8K_2N_4O_{10}$
C 25,99 %	26,36 %	21,75 %
H 2,14 „	1,65 „	2,07 „
K 21,05 „	21,43 „	20,24 „.

Unter dem Mikroskop betrachtet zeigte das Salz die charakteristischen lanzettförmigen Krystalle. Es ist in kalter Kalilauge leicht löslich und fällt beim Ansäuern mit Essigsäure wieder in lanzettförmigen Krystallen aus.

Da beim Umkrystallisieren des normalen dialursauren Kalis mit Wasser nur die Hälfte des angewandten Salzes wieder auskrystallisiert war, wurden die neutralreagierenden Mutterlaugen im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Es entstand 1,7 gr einer klaren zähen Masse. Dieselbe ist mit alkalischer Reaktion in kaltem Wasser leicht löslich. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers hätte zu weit geführt. Es wurde nur constatiert, dass:

1. kein Carbonat sich gebildet hatte, da der Körper mit Salzsäure nicht aufbrauste,

2. kein Harnstoff gebildet war, da die Lösung des Körpers, mit überschüssiger concentrierter Salpetersäure versetzt, klar blieb, und sich nicht die charakteristischen Krystalle des salpetersauren Harnstoffs ausschieden,

3. der neu entstandene Körper mit Kalilauge geringe Mengen Ammoniak entwickelte, also wohl ein Ammonsalz enthielt,

die Lösung des Körpers in Wasser:

4. mit Barytwasser einen weissen Niederschlag gab, der sich in überschüssigem Barytwasser wieder löste,

5. mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag bildete,

6. mit Eisenchlorür und Ammoniak keine Blaufärbung zeigte.

Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung dieses leicht löslichen zähen Körpers an der Luft schieden sich farblose durchsichtige Knollen aus.

Abweichend von der Beobachtung Menschutkins krystallisierte also bei mir das normale dialursaure Kali beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser unverändert wieder aus.

Von dem Plane, auch die Versuche Menschutkins mit dialursaurem Ammon zu wiederholen, musste ich Abstand nehmen, da es mir nicht gelang, das dialursaure Ammon durch Erhitzen von Isodialursäure mit essigsaurem Ammon in Eisessig darzustellen. Es entstand vielmehr, auch wenn der Versuch unter Luftabschluss, also im Kohlensäurestrom ausgeführt wurde, ein dunkelrotes Pulver, welches die charakteristischen Reactionen für Murexid zeigte, also:

1. in Wasser mit dunkelroter Farbe löslich war,

2. in Kalilauge mit blauer Farbe löslich war, die beim Kochen verschwand.

Dagegen bot die Darstellung von dialursaurem Natron aus Isodialursäure und essigsaurem Natron in Eisessig keine Schwierigkeiten, jedoch hatte auch dieses

Salz nicht die von Menschutkin angegebene Zusammensetzung.

2 gr Isodialursäure wurden mit der äquivalenten Menge essigsaurem Natron eine halbe Stunde in 8 cm^3 Eisessig erhitzt; das neu entstandene Salz lief, offenbar wegen seiner feinen Verteilung, anfangs trübe durchs Filter; es wurde zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1,3 gr Natronsalz, das bei der Analyse Folgendes ergab:

0,2261 gr Substanz ergaben:

0,2230 gr Kohlensäure, d. h.: 26,89 % C

0,0611 gr Wasser d. h.: 3,00 % H

0,2103 gr Substanz ergaben: 29,7 cm^3 Stickstoff bei 15° C und 758,5 mm Hg, d. h.: 16,54 % N

0,2138 gr Substanz ergaben:

0,0843 gr Na_2SO_4 d. h.: 12,77 % Na

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$C_4H_5NaN_2O_5 = C_4H_3NaN_2O_4, H_2O$$

Also auch hier erhielt ich das normale dialursaure Natron, welches Menschutkin überhaupt nicht hat darstellen können.

Die Krystallwasserbestimmung ergab Folgendes: Schon im Exsiccator über Schwefelsäure nahm das Gewicht des Salzes ab. Beim Erhitzen auf 130° verloren 0,2389 gr Substanz 0,0118 gr Wasser, also 4,94 %. Für ein halbes Molekül berechnet sich: 4,89 %. Bei 140° begann das Salz wieder Wasser zu verlieren und bei 160° wurde das Gewicht wieder constant, allerdings nicht scharf, nach Verlust von

0,0250 gr Wasser, das sind 10,46 %. Für ein Molekül berechnet sich 9,78 %.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_4H_3NaN_2O_4, H_2O$;	$C_7H_8Na_2N_4O_{10}$
C	26,89 %	26,08	23,76
H	3,00 „	2,72	2,26
Na	12,77 „	12,50	12,99
N	16,54 „	15,22	15,82
O	—	43,47	45,17
bei 130° H_2O	4,94 „	($^1/_2$ Mol.) 4,89	2,53
bei 160° H_2O	10,46 „	(1 Mol.) 9,78	5,06

Auch das dialursaure Natron ist in kalter Natronlauge leicht löslich und krystallisiert beim Ansäuern mit Essigsäure wieder aus.

Die vorstehenden Untersuchungen über das dialursaure Kali und Natron ergeben, dass man aus freier Dialursäure nur die normalen Salze erhält, die sich unter den von Menschutkin angegebenen Bedingungen nicht in Salze vom Typus $C_7H_8Me_2N_4O_{10}$ verwandeln. Es scheint daher, als ob die von Menschutkin dargestellten dialursauren Salze mit der Baeyer'chen Dialursäure nicht in Zusammenhang stehen. Jedenfalls bedarf die Sache einer erneuten Untersuchung.

III.

Theoretischer Teil.

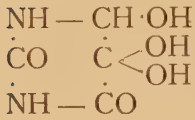
Der Umstand, dass die Isodialursäure sich beim Erhitzen mit Eisessig nicht verändert, jedoch bei Gegenwart von Guanidin zu Alloxantin oxydiert wird, wobei das Guanidin unverändert bleibt, legte den Gedanken an eine rein katalytische Wirkung des Guanidins nahe. Der Isodialursäure, welche selbst von Brom nicht höher oxydiert wird, ist durch das Guanidin der Sauerstoff der Luft zugänglich gemacht worden. Man könnte als Analogon die Versuche von Strecker (Ann. 113,48 ff.) anführen. Alloxan wird nach Strecker durch Ammoniak in dialursaures Ammon und Oxaluramid nur bei Gegenwart von Blausäure zersetzt. Letztere wirkt rein katalytisch wie Strecker durch Zurücktitrieren der Blausäure nach beendeter Reaktion beweist. Ebenso wird Alloxan von essigsaurem und kohlensaurem Kali nur dann in dialursaures und oxalursaures Kali zerlegt, wenn Blausäure zugegen ist.

Die zuletzt angeführten Versuche lehren jedoch, dass die Isodialursäure durch intermediäre Bildung von

Dialursäure zu Alloxantin übergeführt wird, dass also eine intramoleculare Atomverschiebung stattfindet.

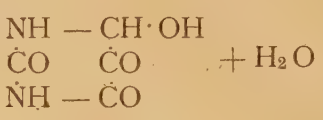
Stellt man die zur Zeit angenommenen Formeln der Isodialursäure und der Dialursäure zusammen, so erscheint der leichte Übergang von

I.



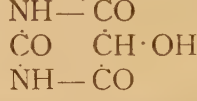
respective:

II.



in:

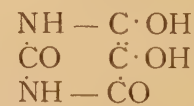
III.



einigermassen befremdlich; weniger bei Berücksichtigung der vielfach bekannten Übergänge von Enol- in Ketoformen und umgekehrt.

Nach Formel I kann H_2O-Abspaltung stattfinden zu Formel II oder zu Formel:

IV.



Formel IV stellt ein zweiwertiges Phenol dar; da zweiwertige Phenole in der Regel starke Reduktionsmittel sind, so kommt vielleicht der Dialursäure diese Formel zu; damit würde die leichte Oxydierbarkeit besser erklärt als durch Formel III. Nimmt man Formel III für die Dialursäure an, so würde es sich hier eben auch nur um Ketisierung der Verbindung Formel IV handeln.

Auch aus Formel II kann durch Enolisierung leicht Formel IV und daraus wieder durch Ketisierung Formel III entstehen.

IV.

Zusammenstellung der Resultate vorstehender Untersuchungen.

1. Isodialursäure lässt sich weder bei Gegenwart von Schwefelsäure noch von Eisessig mit Guanidin condensieren.

2. In letzterem Falle wird vielmehr bei 100° die Isodialursäure in Dialursäure respektive in ein Salz derselben umgelagert, wenn man bei Luftabschluss erhitzt.

3. Geht die Reaktion bei Gegenwart von Luft vor sich, so wird die Dialursäure ganz oder teilweise zu Alloxantin oxydiert.

4. Alloxantin verliert bei 120—140° 2 Moleküle Krystallwasser, das dritte Molekül Wasser unter geringer Zersetzung erst bei 170°.

5. Erhitzt man Isodialursäure mit Kaliumacetat in stark saurer Lösung, so bleibt die Reaktion bei der Bildung von dialursaurem Kali stehen.

6. Durch freies Ätzkali wird Isodialursäure bereits in kalter wässriger Lösung in dialursaures Kali verwandelt.

7. Die Baeyer'sche Dialursäure besitzt die Zusammensetzung:

$$C_4H_4N_2O_4,\ 1H_2O.$$

8. Die Salze der Baeyer'schen Dialursäure existieren nur in der Form:

$$C_4H_3MeN_2O_4.$$

Vorliegende Arbeit ist in dem Laboratorium für organische Chemie der Königlichen Technischen Hochschule zu Hannover ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Behrend, spreche ich für die rege Teilnahme und freundliche Unterstützung, die er mir während des Verlaufes der Arbeit hat zu Teil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank aus.